

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(6)

(11)Publication number : 2004-311408

(43)Date of publication of application : 04.11.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 51/00

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/40

H01M 10/40

(21)Application number : 2004-042699

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.02.2004

(72)Inventor : TAKAHASHI TAKESHI

OBA TAKESHI

FUJINO KENJI

TOKUNO JUNICHI

(30)Priority

Priority number : 2003083806

Priority date : 25.03.2003

Priority country : JP

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery which has superior battery characteristics, in concrete, load characteristics, cycle characteristics, low-temperature characteristics and thermal stability even under far more severe using environments.

SOLUTION: This is the positive electrode active material for the nonaqueous electrolyte secondary battery which has at least a lithium transitional metal complex oxide having a layered structure. Abundance of zirconium on a surface of the lithium transitional metal complex oxide is 20% or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-311408

(P2004-311408A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4 G 0 4 8

C 0 1 G 51/00

C 0 1 G 51/00

A

5 H 0 2 9

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

5 H 0 5 0

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

H 0 1 M 4/40

H 0 1 M 4/02

D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-42699 (P2004-42699)
 (22) 出願日 平成16年2月19日 (2004. 2. 19)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-83806 (P2003-83806)
 (32) 優先日 平成15年3月25日 (2003. 3. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000226057
 日亜化学工業株式会社
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (74) 代理人 100112645
 弁理士 福島 弘薫
 (74) 代理人 100114384
 弁理士 高見 憲
 (72) 発明者 高橋 武志
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性、具体的には、負荷特性、サイクル特性、低温特性および熱安定性を有する非水電解質二次電池用正極活物質の提供。

【解決手段】 少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上である、非水電解質二次電池用正極活物質。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が 20%以上である、非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面において、ジルコニウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式を満たす、非水電解質二次電池用正極活物質。

(ジルコニウムの極大ピーク値を 100%としたときのピーク値が 4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) ≥ 0.2

【請求項 3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は粒子である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその表面にジルコニウムを有する、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその表面にジルコニウムを有する、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータ

を介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池に用いられる正極活物質に関する。例えば、携帯電話、パソコン、電気自動車に好適に用いられる。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、従来のニッケルカドミウム二次電池などに比べて作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高いという特徴を有しており、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等のモバイル電子機器の電源等として広く利用されている。この非水電解質二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 に代表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられるが、中でも、モバイル電子機器には LiCoO_2 が従来用いられており、十分な電池特性が得られていた。

【0003】

しかしながら、現在では、モバイル機器は、さまざまな機能が付与される等の高機能化や、高温や低温での使用等のため、使用環境がより一層厳しいものとなっている。また、電気自動車用バッテリー等の電源への応用が期待されており、これまでの LiCoO_2 を用いた非水電解質二次電池では、十分な電池特性が得られず、更なる改良が求められている。

【0004】

特許文献 1 には、ジルコニウム (Zr) を添加した $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x < 1$) またはそのコバルトの一部を他の遷移金属で置換したものからなる正極が記載されている。そして、 LiCoO_2 粒子の表面が酸化ジルコニウム (ZrO_2) またはリチウムとジルコニウムとの複合酸化物 Li_2ZrO_3 に覆われることによって安定化され、その結果、高い電位においても電解液の分解反応や結晶破壊を起こすことなく、優れたサイクル特性および保存特性を示す正極活物質が得られることが記載されている。

しかしながら、この正極活物質では、近年の非水電解質二次電池に要求されている負荷特性、低温特性および熱安定性を満足することができなかった。また、サイクル特性にも向上の余地があった。

【0005】

【特許文献 1】特開平 4-319260 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明の目的は、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池を提供することにある。具体的には、優れた負荷特性、サイクル特性、低温特性および熱安定性を有する非水電解質二次電池用正極活物質、ならびに、これを用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の(1)～(6)を提供する。

【0008】

(1) 少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上である、非水電解質二次電池用正極活物質。

【0009】

(2) 少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面において、ジルコニウムの極大ピーク部分を通過する線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式を満たす、非水電解質二次電池用正極活物質。

(ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) ≥ 0.2

【0010】

(3) 前記リチウム遷移金属複合酸化物は粒子である、上記(1)または(2)に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【0011】

(4) 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその表面にジルコニウムを有する、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記(1)～(3)のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【0012】

(5) 少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその表面にジルコニウムを有する、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、非水電解質二次電池用正極活物質。

【0013】

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる、非水電解質二次電池。

【発明の効果】

【0014】

以下に説明するように、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、高電位で、負荷特性、サイクル特性、低温特性および熱安定性に優れる。したがって、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウムイオン二次電池等に好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質(以下、単に「本発明の正極活物質」ともいう。)および本発明の非水電解質二次電池について説明する。

【0016】

<非水電解質二次電池用正極活物質>

本発明の第一の態様の正極活物質は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上である、非水電解質二次電池用正極活物質である。

本発明の第二の態様の正極活物質は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその表面にジルコニウムを有する、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、非水電解質二次電池用正極活物質である。

【0017】

本発明の第一および第二の態様の正極活物質(以下、単に「本発明の正極活物質」ともいう。)は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する。層状構造とは、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造が層状であることを意味する。層状構造は、 $\alpha\text{-NaFe}$

O₂型構造と呼ばれ、立方密充填酸素配列の固体マトリックス中のすべての六配位サイトをリチウムイオンと遷移金属イオンとが、各々半分ずつ規則正しく占める構造である。

図5は、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造を示す模式図である。図5において、リチウムは3bサイト3を占有し、酸素は6cサイト2を占有し、遷移金属は3aサイト1を占有している。

層状構造は、特に限定されず、例えば、層状岩塩構造、ジグザグ層状岩塩構造が挙げられる。中でも、層状岩塩構造が好ましい。

【0018】

層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物は特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、クロム酸リチウム、バナジン酸リチウム、マンガ酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムが挙げられる。好適には、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムが挙げられる。

本発明に好適に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物については、後に詳述する。

【0019】

本発明の正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に、ジルコニウムを有する。

リチウム遷移金属複合酸化物は、通常、粒子であるが、その形態は特に限定されず、例えば、膜状であってもよい。粒子は、一次粒子であっても、二次粒子であってもよく、これらが混在していてもよい。

ジルコニウムは、その存在形態を特に限定されず、単体や化合物として存在することができる。

以下、リチウム遷移金属複合酸化物が粒子であり、ジルコニウムがジルコニウム化合物として存在する場合を例に挙げて説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

【0020】

ジルコニウム化合物としては、酸化ジルコニウム、ジルコン酸リチウムが好ましい。更に好ましいジルコニウム化合物は、ZrO₂、Li₂ZrO₃である。より好ましくは、Li₂ZrO₃である。

ジルコニウム化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面全体に均一に被覆されている場合であっても、ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部に均一に被覆されている場合であっても、負荷特性、低温特性および熱安定性が向上する。ただし、後述するように、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子が、ジルコニウム化合物の厚

い層により完全に被覆されるのは、放電容量が低下する場合もあるので、好ましくない。

【0021】

より好ましくは、ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面全体に均一に被覆されている場合である。この場合、負荷特性、低温特性、サイクル特性および熱安定性が向上するだけでなく、更に高負荷特性および低温負荷特性も向上した非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

また、ジルコニウム化合物は少なくともその粒子の表面に存在していればよい。したがって、ジルコニウム化合物が粒子の内部に存在していてもよい。この場合、粒子の内部に存在するジルコニウム化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造中に取り込まれていてもよい。粒子の内部にジルコニウム化合物が存在することにより、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の結晶構造の安定化が図られ、更にサイクル特性が向上すると考えられる。

【0022】

ジルコニウム化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)で解析することができる。

また、ジルコニウム化合物の定量は種々の方法を用いることができる。例えば、誘導結合高周波プラズマ(ICP: Inductively Coupled Plasma)分光分析法、滴定法で定量することができる。

【0023】

本発明の第一の態様の正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物は、その表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上である。また、本発明の第二の態様の正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物は、その表面におけるジルコニウムの存在割合を特に限定されないが、20%以上であるのが好ましい。

この場合、リチウム遷移金属複合酸化物の表面にジルコニウムが均一に分散された状態となるため、即ち、ジルコニウム化合物が局所的に偏在していないため、界面抵抗が減少し、これにより常温下および低温下での負荷時の放電電位が高くなり、負荷時の容量維持率が向上する。即ち、負荷特性および低温特性が向上すると考えられる。

また、充電時において負極にリチウムが局所的に析出するのを抑えることができると考えられる。このため、充電時にガスが発生することを抑制し、ドライアウトを防止することができるためサイクル特性が向上すると考えられる。

更に、表面に均一にジルコニウム化合物が存在することにより、酸素の脱離が抑制され熱安定性が向上すると考えられる。

したがって、サイクル特性、低温特性および熱安定性だけでなく、負荷特性および低温負荷特性にも優れる正極活物質が得られる。

【0024】

また、本発明の第一および第二の態様のいずれにおいても、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が40%以上であるのが好ましく、60%以上であるのが更に好ましく、80%以上であるのが更に好ましい。

このようにジルコニウムの存在割合が大きいと、負荷特性の中でも、更に高い負荷をかけたときの負荷特性（高負荷特性）および低温での負荷特性（低温負荷特性）が、より優れたものとなる。

【0025】

本発明において、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合」は、以下のようにして求められる。

まず、波長分散型X線分光装置(WDX)を装備した電子線マイクロアナライザ(EPM)によって、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群について、表面のジルコニウムの存在状態を観察する。ついで、観察視野中、単位面積あたりのジルコニウム量が最も多い部分（ジルコニウムのピークが最も大きい部分：極大ピーク部分）を選択し、この部分を通ずる線分（例えば、長さ260 μ mの線分）に沿ってライン分析を行う。ライン分析において、上記単位面積あたりのジルコニウム量が最も多い部分におけるピークの値（極大ピーク値）を100%としたときのピークが4%以上の部分の長さの合計を、上記線分の長さで除した商を、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合」とする。なお、リチウム遷移金属複合酸化物の任意の表面においてライン分析を複数回（例えば、10回）行うことによって、「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合」の平均値を用いるのが好ましい。

上記方法においては、ジルコニウムのピークが4%未満の部分は、ジルコニウム量が最も多い部分との差が大きいため、本発明における存在割合には含まない。

【0026】

上述した「リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合」により、リチウム遷移金属複合酸化物の表面において、ジルコニウムが均一に存在しているか、偏って存在しているかを表すことができる。具体的には、この存在割合が大きいほど、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するジルコニウムが、均一に分散されていることを意味する。

【0027】

本発明の第一の態様においては、上述したように、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上である。即ち、リチウム遷移金属複合酸化物の表面において、ジルコニウムの極大ピーク部分を通ずる線分に沿ってライン分析を行ったときに、以下の関係式を満たす。

【0028】

(ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのピーク値が4%以上の部分の長さの合計) / (線分の長さ) ≥ 0.2

【0029】

なお、ジルコニウムの極大ピーク値を100%としたときのジルコニウムのピーク値が70%以上である部分の割合が100%であることは好ましくない。この場合、放電容量が低くなることがあるからである。この場合は、リチウム遷移金属複合酸化物の表面がジルコニウムの厚い層で被覆されていると考えられる。

【0030】

本発明の正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するジルコニウム化合物の割合は、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対し、ジルコニウムが0.01~2mol%であるのが好ましい。0.01mol%以上であると、リチウム遷移金属複合酸化物の表面全体にジルコニウム化合物が存在できるため好ましい。2mol%以下であると、放電容量が大きくなるため好ましい。より好ましくは、0.02~0.3mol%であり、更に好ましくは0.04~0.25mol%である。

上記範囲であると、低温特性、サイクル特性および熱安定性が向上するだけでなく、高負荷特性および低温負荷特性も向上した非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

【0031】

以下、本発明に好適に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物を例示する。なお、いずれのリチウム遷移金属複合酸化物も、少なくともその表面にジルコニウムを有し、本発明の第一の態様に用いられる場合、その表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上である。

【0032】

(1) コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種

リチウム遷移金属複合酸化物がコバルト酸リチウムまたはニッケルコバルト酸リチウムの場合、サイクル特性を更に向上させ、優れた負荷特性、低温特性および熱安定性の非水電解質二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を、携帯電話やノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

リチウム遷移金属複合酸化物がニッケルコバルトアルミン酸リチウムの場合、更に負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性が向上した非水電解質二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を電気自動車、携帯電話およびノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

リチウム遷移金属複合酸化物がニッケルコバルトマンガン酸リチウムの場合、更に負荷特性、低温特性、出力特性およびサイクル特性が向上し、より熱安定性が向上した非水電解質二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を携帯電話、電動工具および電気自動車等の用途に好適に用いることができる。

【0033】

ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムは、コバルト酸リチウムと同様の層状構造の結晶構造を有する。

しかしながら、これらには、従来、コバルト酸リチウムに比べて、ガスが多量に発生し、放電時の電位も低くなるという問題があった。

本発明においては、これらの表面にジルコニウムを存在させるため、原料中の残留リチウムが減少し、充電時のガスの発生を防止することができる。

また、界面抵抗が減少し、これにより常温下および低温下での負荷時の放電電位が高くなり、負荷時の容量維持率が向上する。即ち、負荷特性および低温特性が向上すると考えられる。

更に、充電時において負極にリチウムが局所的に析出するのを抑えることができると考えられる。このため、充電時にガスが発生することを抑制し、ドライアウトを防止することができるためサイクル特性が向上すると考えられる。

更に、表面にジルコニウム化合物が存在することにより、酸素の脱離が抑制され熱安定性が向上すると考えられる。

したがって、リチウム遷移金属複合酸化物が、少なくともその表面にジルコニウムを有する、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、本発明の第二の態様は、有用である。

【0034】

(2) コバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、コバルト酸リチウム

これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、サイクル特性および熱安定性が更に向上する。

中でも、コバルト酸リチウムが、一般式 Li_xCoO_y (式中、 x は0.95 $\leq x \leq 1.10$ を満たす数を表し、 y は1.8 $\leq y \leq 2.2$ を満たす数を表す。)で表されるのが好ましい。

好適な具体例として、一般式が $Li_aCo_{1-b}M_bO_cX_dS_e$ (式中、 M はコバルトと同一でない遷移金属ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 X はハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は0.95 $\leq a \leq 1.10$ を満たす数を表し、 b は0 $< b \leq 0.10$ を満たす数を表し、 c は1.8 $\leq c \leq 2.2$ を満たす数を表し、 d は0 $\leq d \leq 0.10$ を満たす数を表し、 e は0 $\leq e \leq 0.015$ を満たす数を表す。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0035】

(3) ニッケルおよびコバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルト酸リチウム；ニッケルおよびコバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、アルミニウムと同一でない13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム；または、ニッケル、コバルトおよびマンガンと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム

これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性のさらなる向上を実現することができる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を電気工具、電気自動車、携帯電話、ノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

【0036】

中でも、CoおよびNiと同一でない遷移金属(下記式においてZがMnの場合はCo、NiおよびMnと同一でない遷移金属)、周期表の2族、13族(下記式においてZがAlの場合はAlと同一でない13族の元素)および14族の元素、ハロゲン元素ならびにSからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式が $Li_kNi_mCo_pZ_{(1-m-p)}O_r$ (式中、ZはAlまたはMnを表し、 k は0.95 $\leq k \leq 1.10$ を満たす数を表し、 m は0.1 $\leq m \leq 0.9$ を満たす数を表し、 p は0.1 $\leq p \leq 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p \leq 1$ を満たす数を表し、 r は1.8 $\leq r \leq 2.2$ を満たす数を表す。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。

【0037】

好適な具体例として、一般式が $Li_kNi_mCo_pZ$

(1-m-p)Or (式中、ZはAlまたはMnを表し、kは0.95 ≤ k ≤ 1.10を満たす数を表し、mは0.1 ≤ m ≤ 0.9を満たす数を表し、pは0.1 ≤ p ≤ 0.9を満たす数を表し、m+pはm+p ≤ 1を満たす数を表し、rは1.8 ≤ r ≤ 2.2を満たす数を表す。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0038】

(4) チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、コバルト酸リチウム

これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また、表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。

より好ましくはチタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことである。チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことにより、更にサイクル特性が向上する。またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えて、更に熱安定性が向上する。

【0039】

中でも、コバルト酸リチウムが、一般式 Li_xCoO_y (式中、xは0.95 ≤ x ≤ 1.10を満たす数を表し、yは1.8 ≤ y ≤ 2.2を満たす数を表す。)で表されるのが好ましい。

【0040】

(5) チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種

これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。

より好ましくはチタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む。チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことにより、サイクル特性が更に向上する。またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えてより熱安定性が向上する。

【0041】

中でも、Ti、Al、V、Zr、Mg、Ca、SrおよびSからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式 $Li_kNi_mCo_pZ_{(1-m-p)}Or$ (式中、ZはAlまたはMnを表し、kは0.95 ≤ k ≤ 1.10

0を満たす数を表し、mは0.1 ≤ m ≤ 0.9を満たす数を表し、pは0.1 ≤ p ≤ 0.9を満たす数を表し、m+pはm+p ≤ 1を満たす数を表し、rは1.8 ≤ r ≤ 2.2を満たす数を表す。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。

【0042】

好適な具体例として、一般式 $Li_aCo_{1-b}MbO_cX_dS_e$ (式中、MはTi、Al、V、Zr、Mg、CaおよびSrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Xはハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、aは0.95 ≤ a ≤ 1.10を満たす数を表し、bは0 < b ≤ 0.10を満たす数を表し、cは1.8 ≤ c ≤ 2.2を満たす数を表し、dは0 ≤ d ≤ 0.10を満たす数を表し、eは0 ≤ e ≤ 0.015を満たす数を表す。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0043】

リチウム遷移金属複合酸化物の比表面積は、0.2 ~ 3 m²/gであるのが好ましい。

比表面積が小さすぎると、正極活物質の粒径が大きくなりすぎて、電池特性が低下する。比表面積が大きすぎると、正極活物質表面またはその近傍で起こる電解液の酸化分解反応の反応性が増し、発生するガス量が増える。上記範囲であると、低温特性、出力特性および熱安定性の向上を損なうことなく、ガス発生が低減でき、より優れたサイクル特性および負荷特性が得られる。

比表面積は、窒素ガス吸着法により測定することができる。

【0044】

リチウム遷移金属複合酸化物は、体積基準の粒子径が50 μm以上の粒子の割合が、全粒子の10体積%以下であるのが好ましい。上記範囲であると、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性の向上を損なうことなく、塗布特性およびスラリー性状を向上させることができる。

【0045】

本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物の表面の少なくとも一部をAl₂O₃および/またはLiTiO₂の粉末からなる被覆層が被覆しているのが、好ましい態様の一つである。

被覆層がAl₂O₃の粉末からなると、電気二重層中の移動速度を多少低下することができ、結晶格子中のリチウムイオンの移動速度とバランスを保つことができると考えられる。したがって、負荷特性および高負荷特性の向上を損なうことなく、電圧降下を改善することができる。

また、被覆層がLiTiO₂の粉末からなると、充放電時にリチウムイオンの授受を行う際、特異な現象が起きているため、負荷特性および高負荷特性の向上を損なうことなく、更に負荷特性を向上させることができる。

LiTiO_2 は空間群 $Fm\bar{3}m$ に属するのが好ましい。

【0046】

また、本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に硫酸根を有するのが、好ましい態様の一つである。

層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通しやすくなると考えられる。そのため低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性の向上を損なうことなく、更に負荷特性が向上する。

【0047】

<非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法>

本発明の正極活物質の製造方法は、特に限定されない。以下、本発明の正極活物質の製造方法の一例について説明する。

【0048】

例えば、本発明に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物がコバルト酸リチウムの場合

、まず、かくはんしている純水中に所定の組成比のコバルトイオンとジルコニウムイオンを含む水溶液を滴下する。更に $\text{pH} 7 \sim 11$ となるようにアルカリ溶液を滴下し、コバルトとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。

上記水溶液は、特に限定されない。例えば、コバルトとジルコニウムのそれぞれの水に溶解する化合物（例えば、塩）を水に溶解させて得ることができる。

【0049】

コバルトの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば、塩化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、臭素酸コバルト、硝酸コバルトが挙げられる。中でも、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0050】

ジルコニウムの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウムが挙げられる。中でも、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 ZrOCl_2 が好ましい。

【0051】

アルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液が挙げられる。

【0052】

上記と同様に、本発明に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物がニッケル酸リチウムの場合にはニッケルとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。ニッケルコバルト酸リチウムの場合にはニッケル、コバルトおよびジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。ニッケルコバルトア

ルミン酸リチウムの場合にはニッケル、コバルト、アルミニウムおよびジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。ニッケルコバルトマンガン酸リチウムの場合にはニッケル、コバルト、マンガンおよびジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得る。

【0053】

ニッケルの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、ギ酸ニッケルが挙げられる。中でも、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0054】

アルミニウムの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば、塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムが挙げられる。中でも、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0055】

マンガンの化合物は特に限定されない。基本的には水溶液を作りうる塩であればいずれも使用可能である。例えば、塩化マンガン、ヨウ化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガンが挙げられる。中でも、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0056】

つぎに、得られた沈殿物をろ過し、水洗し、熱処理した後、所定量のリチウム化合物と混合し、空気中または酸素分圧を制御した雰囲気中にて、 $650 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 36$ 時間焼成を行い、本発明の正極活物質を得ることができる。

【0057】

リチウム化合物は特に限定されない。基本的にはリチウム化合物であればいずれも使用可能である。例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中でも、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ が好ましい。

【0058】

ここで、沈殿物をリチウム化合物と混合する際、更に、硫黄含有化合物、ハロゲン元素を含む化合物、ホウ素化合物等を加えて混合することもできる。

【0059】

硫黄含有化合物は特に限定されない。例えば、硫化物、ヨウ化硫黄、硫化水素、硫酸とその塩、硫化窒素が挙げられる。中でも、 Li_2SO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 が好ましい。

【0060】

ハロゲン元素を含む化合物は特に限定されない。例えば、フッ化水素、フッ化酸素、フッ化水素酸、塩化水素、塩酸、酸化塩素、フッ化酸化塩素、酸化臭素、フルオロ硫酸臭素、ヨウ化水素、酸化ヨウ素、過ヨウ素酸が挙げられる。中でも、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 が好ましい。

【0061】

ホウ素化合物としては、特に限定されない。例えば、ホウ化物、酸化ホウ素、リン酸ホウ素が挙げられる。中でも、 B_2O_3 、 H_3BO_3 が好ましい。

【0062】

焼成の温度は、 650°C 以上であるのが好ましく、 750°C 以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、未反応の原料が、得られる正極活物質の中に残留することなく、正極活物質としての特性が十分に発揮される。

また、焼成の温度は、 1200°C 以下であるのが好ましく、 1100°C 以下であるのがより好ましい。上記範囲であると、単位重量あたりの放電容量の低下、サイクル特性の低下、動作電圧の低下等の問題の原因となる副生成物が生成しにくい。

焼成の時間は、1時間以上であるのが好ましく、6時間以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、混合物の粒子間の拡散反応が十分に進行する。

また、焼成の時間は、36時間以下であるのが好ましく、30時間以下であるのがより好ましい。上記範囲であると、合成が十分に進む。

焼成雰囲気としては、例えば、空気、酸素ガスおよびこれらと窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガスが挙げられる。

【0063】

上記焼成により得られるリチウム遷移金属複合酸化物を乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等により粉碎することもできる。これにより、所望の比表面積および粒度分布とすることができる。

【0064】

以上の製造方法を使用することにより、目的とする本発明の正極活物質を得ることが可能である。

【0065】

<非水電解質二次電池>

本発明の非水電解質二次電池は、上述した本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池である。本発明の正極活物質は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池等の非水電解質二次電池に好適に用いられる。

【0066】

非水電解質二次電池は、従来公知の非水電解質二次電池において、正極活物質の少なくとも一部として本発明

の正極活物質を用いればよく、他の構成は特に限定されない。例えば、リチウムイオン二次電池には電解液が用いられ、リチウムイオンポリマー二次電池には固体電解質（ポリマー電解質）が用いられる。リチウムイオンポリマー二次電池に用いられる固体電解質としては、後述する固体電解質が挙げられる。

以下、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。

【0067】

正極活物質として本発明の正極活物質とともにマンガ酸リチウムを用いることができる。これにより、高電位、負荷特性および熱安定性だけでなく、過充電特性および安全性にも優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0068】

そのようなマンガ酸リチウムとしては、一般式が $\text{Li}_a\text{Mn}_{3-a}\text{O}_{4+f}$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.2$ を満たす数を表し、 f は $-0.5 \leq f \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるマンガ酸リチウムが好ましい。このマンガ酸リチウムは、その一部がマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ホウ素およびスズからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されている。また、正極活物質として本発明の正極活物質とともに次のリチウム遷移金属複合酸化物を用いるのも好ましい。即ち、第1のマンガ酸リチウムおよび第2のマンガ酸リチウムを有するリチウム遷移金属複合酸化物であって、第1のマンガ酸リチウムが、ホウ素を含有する第2のマンガ酸リチウムよりも小さい、リチウム遷移金属複合酸化物を用いるのも好ましい。これにより高電位、負荷特性および熱安定性だけでなく、過充電特性および安全性にも優れ、ドライアウトも防止することができる非水電解質二次電池を得ることができる。

【0069】

また、正極活物質として本発明の正極活物質とともに次のリチウム遷移金属複合酸化物を用いるのも好ましい。即ち、第1のマンガ酸リチウムおよび第2のマンガ酸リチウムを有するリチウム遷移金属複合酸化物であって、第1のマンガ酸リチウムが、ホウ素を含有する第2のマンガ酸リチウムよりも小さい、リチウム遷移金属複合酸化物を用いるのも好ましい。これにより高電位、負荷特性および熱安定性だけでなく、過充電特性および安全性にも優れ、ドライアウトも防止することができる非水電解質二次電池を得ることができる。

【0070】

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を好適に用いることができる。リチウム合金としては、例えば、 LiAl 合金、 LiSn 合金、 LiPb 合金が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料としては、例えば、グラファイト、黒鉛が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、例えば、酸化スズ、酸化チタン等の酸化物が挙げられる。

【0071】

電解液としては、作動電圧で変質したり、分解したりしない化合物であれば特に限定されない。

電解液に用いられる溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0072】

電解液に用いられる電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

上述した溶媒と電解質とを混合して電解液とする。ここで、ゲル化剤等を添加し、ゲル状として使用してもよい。また、吸湿性ポリマーに吸収させて使用してもよい。更に、無機系または有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用してもよい。

【0073】

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が挙げられる。

【0074】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0075】

本発明の正極活物質と、上述した負極活物質、電解液、セパレーターおよび結着剤を用いて、定法に従い、本発明の非水電解質二次電池を得ることができる。

【0076】

本発明の正極活物質を用いて正極を製造する好ましい方法を以下に説明する。

本発明の正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤および結着剤の溶媒または分散媒とを混合することにより正極合剤を調製する。得られた正極合剤をスラリーまたは混練物とし、アルミニウム箔等の集電体に塗布し、または担持させ、プレス圧延して正極活物質層を集電体に形成させる。

図6は、正極の模式的な断面図である。図6に示されているように、正極13は、正極活物質5を結着剤4により集電体12上に保持させてなる。

【0077】

本発明の正極活物質は、導電剤粉末との混合性に優れ、電池の内部抵抗が小さいと考えられる。したがって、充放電特性、特に負荷特性に優れる。

また、本発明の正極活物質は、結着剤と混練するときも、流動性に優れ、また、結着剤の高分子と絡まりやすく、優れた結着性を有する。

【0078】

本発明の非水電解質二次電池の好適な態様として、本

発明の正極活物質を用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の少なくとも片面（即ち、片面でも両面でもよい。）に形成させることにより構成した帯状正極と、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、帯状セパレータとを具備し、前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる、非水電解質二次電池が挙げられる。

このような非水電解質二次電池は、製造工程が簡単であるとともに、正極活物質層および負極活物質層の割れや、これらの帯状セパレータからの離れが生じにくい。また、電池容量が大きく、エネルギー密度が高い。特に、本発明の正極活物質は、充填性に優れ、かつ結合材となじみやすい。そのため、高い充放電容量を有し、かつ、結着性、表面の平滑性に優れた正極になるため、正極活物質層の割れや離れを防ぐことができる。

また、本発明の正極活物質を用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の両面に形成させ、上記負極活物質を用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の両面に形成させることにより、本発明の電池特性を損なわずに、より高い充放電容量を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

【0079】

また、本発明の非水電解質二次電池の別の好適な態様として、正極、負極、セパレータおよび非水電解質を有する非水電解質二次電池であって、下記Iを正極の正極活物質として、下記IIを負極の負極活物質として用いる非水電解質二次電池が挙げられる。この非水電解質二次電池は、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性だけでなく、過充電特性および安全性にも優れている。

【0080】

I：一般式が $Li_{1-a}Mn_{3-a}O_{4+f}$ （ a は $0.8 \leq a \leq 1.2$ を満たす数を表し、 f は $-0.5 \leq f \leq 0.5$ を満たす数を表す。）で表されるマンガン酸リチウムと、本発明の正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物とを、前記マンガン酸リチウムの重量をAとし、前記リチウム遷移金属複合酸化物の重量をBとした場合に、 $0.2 \leq B/(A+B) \leq 0.8$ の範囲になるように混合する非水電解質二次電池用正極活物質。

II：金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる負極活物質。

【0081】

上記 I の正極活物質においては、 $0.4 \leq B / (A + B) \leq 0.6$ の範囲になるように混合することが好ましい。 $0.4 \leq B / (A + B) \leq 0.6$ の範囲であれば、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性だけでなく、過充電特性および安全性の向上が著しいからである。

なお、上記 I の正極活物質においては、マンガン酸リチウムの一部が、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ホウ素およびスズからなる群から選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい。

上記 II の負極活物質に用いられるリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含むスピネル構造からなる一般式が $Li_aTi_bO_{4+c}$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表される非水電解質二次電池用負極活物質が好ましい。このとき負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性だけでなく、サイクル特性が非常に向上した非水電解質二次電池を得ることができる。

【0082】

本発明の非水電解質二次電池の形状は、特に限定されず、円筒型、コイン型、角型、ラミネート型等とすることができる。

図 7 は、円筒型電池の模式的な断面図である。図 7 に示されるように、円筒型電池 20 においては、集電体 12 上に正極活物質層を形成させた正極 13 と、集電体 12 上に負極活物質層を形成させた負極 11 とが、セパレーター 14 を介して、繰り返し積層されている。

図 8 は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。図 8 に示されるように、コイン型電池 30 においては、集電体 12 上に正極活物質層を形成させた正極 13 と、負極 11 とが、セパレーター 14 を介して、積層されている。

図 9 は、角型電池の模式的な断面斜視図である。図 9 に示されるように、角型電池 40 においては、集電体 12 上に正極活物質層を形成させた正極 13 と、集電体 12 上に負極活物質層を形成させた負極 11 とが、セパレーター 14 を介して、繰り返し積層されている。

【0083】

< 非水電解質二次電池の用途 >

本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池の用途は特に限定されない。例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯

プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルコンパクトディスク (CD) プレーヤ、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器の電源として用いることができる。

また、照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オープン電子レンジ、食器洗浄器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源としても用いることができる。

更に、用途は、民生用に限定されず、軍需用または宇宙用とすることもできる。

【実施例】

【0084】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

【0085】

1. 正極活物質の作製

【実施例 1】

かくはんしている純水中に所定の組成比となるように硫酸コバルト水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液を滴下した。オキシ塩化ジルコニウム水溶液は、ジルコニウムがコバルトに対して $0.2 \text{ mol} \%$ となるように滴下した。更に $\text{pH} 7 \sim 7.5$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 60°C 、回転数 650 rpm でコバルトとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて 995°C で 7 時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

【0086】

【実施例 2】

かくはんしている純水中に所定の組成比となるように硫酸コバルト水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液を滴下した。オキシ塩化ジルコニウム水溶液は、ジルコニウムがコバルトに対して $0.04 \text{ mol} \%$ となるように滴下した。更に $\text{pH} 7 \sim 7.5$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 60°C 、回転数 650 rpm でコバルトとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて 995°C で 7 時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

【0087】

【実施例 3】

かくはんしている純水中に所定の組成比となるようにコバルトおよびニッケルを含有する水溶液を滴下した。更に $\text{pH} 9$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 80°C 、回転数 650 rpm でコバルトとニッケルを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水

洗後、熱処理したのち、酸化ジルコニウムおよび水酸化リチウムと混合し、酸素分圧を制御した雰囲気中にて約 750℃で約 10 時間焼成した。酸化ジルコニウムは沈殿物に対して、ジルコニウム換算で 0.03 mol % 混合させた。このようにして正極活物質を得た。

【0088】

〔比較例 1〕

原料となる化合物として炭酸リチウム (Li_2CO_3)、四三酸化コバルト (Co_3O_4)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を使用した。所定の組成比となるように前記原料となる化合物を秤量し、乾式混合して原料混合粉末とした。得られた原料混合粉末を大気雰囲気中にて 995℃で 7 時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

【0089】

〔比較例 2〕

かくはんしている純水中に所定の組成比となるように硫酸コバルト水溶液を滴下した。ここで pH 7 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60℃、回転数 650 rpm でコバルトを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて 1045℃で 7 時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

【0090】

〔比較例 3〕

かくはんしている純水中に所定の組成比となるようにコバルトおよびニッケルを含有する水溶液を滴下した。更に pH 9 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、80℃、回転数 650 rpm でコバルトとニッケルを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、水酸化リチウムと混合し、酸素分圧を制御した雰囲気中にて約 750℃で約 10 時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

【0091】

2. 正極活物質の性状

(1) 正極活物質の構成

実施例 1～3 および比較例 1～3 で得られた正極活物質について、ICP 分光分析法を行った。

実施例 1 で得られた正極活物質は、0.2 mol % のジルコニウムが存在する LiCoO_2 であった。XPS により、実施例 1 で得られた正極活物質の表面に Zr が存在していることが分かった。EPMA により、実施例 1 で得られた正極活物質の表面の Zr は、均一に存在していることが分かった。粒子表面における Zr の存在割合は、98.3% であった。

実施例 2 で得られた正極活物質は、0.04 mol % のジルコニウムが存在する LiCoO_2 であった。XPS により、実施例 2 で得られた正極活物質の表面に Zr が存在していることが分かった。EPMA により、実施例 2 で得られた正極活物質の表面の Zr は、均一に存在

していることが分かった。粒子表面における Zr の存在割合は、20% 以上の範囲に入っていた。

実施例 3 で得られた正極活物質は、リチウムニッケルコバルト酸複合酸化物に対して 0.03 mol % のジルコニウムが存在する $\text{LiNi}_{0.79}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ であった。XRD (X 線回折法) により、実施例 3 で得られた正極活物質の表面に Zr が存在していることが分かった。

比較例 1 で得られた正極活物質は、0.2 mol % のジルコニウムが存在する LiCoO_2 であった。EPMA により、比較例 1 で得られた正極活物質の表面に存在する Zr の偏析が激しいことが分かった。粒子表面における Zr の存在割合は、12.8% であった。

比較例 2 で得られた正極活物質は、 LiCoO_2 であった。

比較例 3 で得られた正極活物質は、 $\text{LiNi}_{0.79}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ であった。

【0092】

実施例 1 のリチウム遷移金属複合酸化物について EPMA によって 260 μm 間の 2 点についてライン分析をした結果を図 1 に示す。図 1 から実施例 1 のリチウム遷移金属複合酸化物は、その粒子の表面にジルコニウムが均一に分散しており偏析が少ないことが分かる。

比較例 1 のリチウム遷移金属複合酸化物について EPMA によって 260 μm 間の 2 点についてライン分析をした結果を図 2 に示す。図 2 から比較例 1 のリチウム遷移金属複合酸化物は、その粒子の表面にジルコニウムがほとんど存在せず、存在しているとしても偏析していることが分かる。

【0093】

(2) 正極活物質の比表面積

得られた正極活物質の比表面積を、窒素ガスを用いた定圧式 BET 吸着法により求めた。

実施例 1 で得られた正極活物質の比表面積は、0.55 m^2/g であった。比較例 1 で得られた正極活物質の比表面積は、0.47 m^2/g であった。

【0094】

(3) 結晶性

得られた正極活物質について X 線回折法を行った。

X 線回折法は、例えば、管電流 100 mA、管電圧 40 kV の条件で行うことができる。X 線回折法で求められた (104) 面または (110) 面に起因する回折ピークより、下記式 (1) で表されるシェラーの式によって、結晶性が算出される。

【0095】

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

【0096】

上記式中、D は (104) 結晶性 (Å) または (110) 結晶性 (Å) を表し、K はシェラー定数 (K は、光学系調整用焼結 Si (理化学電気社製) を使用し、(10

4) 面または(110)面に起因する回折ピークが1000Åとなる値を使用する。)を表し、 λ はX線源の波長(CuK α 1の場合は、1.540562Å)を表し、 β は $\beta = B \gamma$ (Bは観測プロファイルの幅を意味し、 γ は $\gamma = 0.9991 - 0.019505b - 2.8205b^2 + 2.878b^3 - 1.0366b^4$ により算出される。ここで、bは装置定数プロファイルの幅を意味する。)により算出され、 θ は回折角(degree)を表す。

【0097】

ここでは、X線回折装置を用い、X線源としてCuK α 1を用いて、管電流を100mA、管電圧を40kVに設定して行った。

実施例1で得られた正極活物質の結晶性は、924Åであった。比較例1で得られた正極活物質の結晶性は、989Åであった。

【0098】

3. 正極活物質の評価(1)

(1) リチウムイオン二次電池の作製

実施例1および2ならびに比較例1で得られた各正極活物質について、試験用二次電池を作製して、以下のようにして評価した。

正極活物質の粉末90重量部と、導電剤となる炭素粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデンのノルマルメチルピロリドン溶液(ポリフッ化ビニリデン量として5重量部)とを混練してペーストを調製した。得られたペーストを正極集電体に塗布し、負極がリチウム金属である試験用二次電池を得た。

【0099】

(2) 負荷特性

放電負荷0.2C(なお、1Cは、1時間で放電が終了する電流負荷である。)、充電電位4.3V、放電電*

*位2.75Vの条件で、初期放電容量を測定した後、放電負荷1C、充電電位4.3V、放電電位2.75Vの条件で、負荷放電容量を測定した。放電負荷1Cのときの、負荷容量維持率(%)を下記の式から求めた。

【0100】

$$\text{負荷容量維持率}(\%) = (1\text{Cの放電容量}) / (0.2\text{Cの放電容量}) \times 100$$

【0101】

つぎに、放電負荷2C、充電電位4.3V、放電電位

2.75Vの条件で、高負荷放電容量を測定した。放電負荷2Cのときの、負荷容量維持率(%)を下記の式から求めた。

【0102】

$$\text{負荷容量維持率}(\%) = (2\text{Cの放電容量}) / (0.2\text{Cの放電容量}) \times 100$$

【0103】

(3) 平均電圧

放電負荷0.2C、充電電位4.3V、放電電位2.75Vの条件で、初期放電容量と電力量を測定した。平均電圧を下記の式から求めた。

【0104】

$$\text{平均電圧}(\text{V}) = \text{電力量}(\text{mWh/g}) / \text{容量}(\text{mAh/g})$$

【0105】

結果を第1表に示す。また、実施例1および比較例1の正極活物質を用いた試験用二次電池の平均電圧を求めた際の放電容量と電位との関係を図3に示し、実施例2および比較例1の正極活物質を用いた試験用二次電池の平均電圧を求めた際の放電容量と電位との関係を図4に示す。

【0106】

【表1】

第1表

	負荷容量維持率(%)		平均電圧(V)
	2C/0.2C	1C/0.2C	
実施例1-1	86.8	97.6	3.703
実施例1-2	85.8	97.1	3.703
比較例1-1	80.1	95.8	3.655

【0107】

第1表から明らかなように、本発明の正極活物質(実施例1および2)は、高電位で、負荷特性および高負荷特性が優れていることが分かる。

また、本発明の正極活物質は、インピーダンスおよび

低温インピーダンスが小さいため、出力特性および低温出力特性にも優れている。更には、低温負荷特性も優れており、熱安定性にも優れている。

【0108】

これに対して、乾式混合して原料混合粉末を得られ

た、リチウム遷移金属複合酸化物の表面におけるジルコニウムの存在割合が少ない正極活物質（比較例1）は、電位、負荷特性、高負荷特性、低温負荷特性、出力特性、低温出力特性および熱安定性に劣っている。

【0109】

4. 正極活物質の評価（2）

実施例1および比較例2で得られた各正極活物質について、ラミネート電池を作製して、以下のようにして評価した。

試験用二次電池の場合と同様の方法により、正極板を得た。また、負極活物質として炭素材料を用い、正極板の場合と同様にして負極集電体に塗布し乾燥させて負極板とした。セパレータには多孔性ポリプロピレンフィルムを用いた。電解液には、エチレンカーボネート/メチルエチルカーボネート=3/7（体積比）の混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/L の濃度になるように溶解させた溶液を用いた。正極板、負極板およびセパレータを薄いシート状に成形し、これを積層させてラミネートフィルムの電池ケースに収納し、電池ケース内に電解液を注入して、ラミネート電池を得た。

【0110】

（1）インピーダンス

測定にはインピーダンス測定装置（SI1287およびSI1260、いずれもSOLARTRON社製）を使用した。

ラミネート電池の正負極に設けたリード線に測定装置のクリップを取り付け、交流インピーダンス法によりSOC60%、0℃の条件で、0.1Hz時の内部インピ

*ーダンスを測定した。インピーダンスが小さいほど出力特性に優れると言える。

【0111】

（2）熱安定性

ラミネート電池を用いて、定電流による充放電を行い、なじませた。その後、CC-CV充電、終止電圧4.2V、充電終止電流0.02mAにて0.2Cレートで充電を行った。充電が完了した後、ラミネート電池から正極を取り出し、ラミネート電池に使用した電解液に含まれる一成分の溶液で洗浄して乾燥させ、正極から正極活物質を削り取った。アルミニウムセルに、電解液に使用するエチレンカーボネートと、正極から削り取った正極活物質を0.40:1.00の重量比で入れ、示差走査熱量を昇温速度5.0℃/minで測定した。

示差走査熱量分析（DSC: Differential Scanning Calorimetry）は、物質および基準物質の温度をプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質に対するエネルギー入力の差を温度の関数として測定する方法である。低温部では温度が上昇しても示差走査熱量は変化しなかったが、ある温度以上では示差走査熱量が大きく増大した。この時の温度を発熱開始温度とした。発熱開始温度が高いほど熱安定性がよい。

【0112】

結果を第2表に示す。

【0113】

【表2】

第2表

	インピーダンス (Ω)	発熱開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例1-1	4.3	181.7
比較例1-2	10.0	163.9

【0114】

第2表から、本発明の正極活物質（実施例1）は、インピーダンスが低減しており、出力特性に優れていることが分かる。また、熱安定性に優れていることが分かる。

【0115】

5. 正極活物質の評価（3）

実施例3および比較例3で得られた各正極活物質について、上記と同様の方法により、負極がリチウム金属である試験用二次電池を作製して、上記と同様の方法により、負荷特性を評価した。

また、実施例3および比較例3で得られた各正極活

質について、負極がカーボンである以外は上記と同様の方法により、負極がカーボンである試験用二次電池を作製し、上記と同様の方法により、インピーダンスを測定した。比較例3で得られたインピーダンスの値と実施例3で得られたインピーダンスの値との差を、比較例3で得られたインピーダンスの値で除して、インピーダンスの減少率を求めた。減少率が大きいほど出力特性に優れると言える。

結果を第3表に示す。

【0116】

【表3】

第3表

	負荷容量維持率(%)		インピーダンス減少率(%)
	2C/0.2C	1C/0.2C	
実施例 3	74.9	88.9	25.3
比較例 3	71.5	88.3	0

【0117】

第3表から、本発明の正極活物質（実施例3）は、負荷特性および出力特性に優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】実施例1のリチウム遷移金属複合酸化物についてEPMAによって260 μ m間の2点についてライン分析をした結果を示す図である。

【図2】比較例1のリチウム遷移金属複合酸化物についてEPMAによって260 μ m間の2点についてライン分析をした結果を示す図である。

【図3】実施例1のリチウム遷移金属複合酸化物と、比較例1のリチウム遷移金属複合酸化物について、放電容量と電位の関係を示す図である。

【図4】実施例2のリチウム遷移金属複合酸化物と、比較例1のリチウム遷移金属複合酸化物について、放電容量と電位の関係を示す図である。

【図5】層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造を示す模式図である。

10 【図6】正極の模式的な断面図である。

【図7】円筒型電池の模式的な断面図である。

【図8】コイン型電池の模式的な部分断面図である。

【図9】角型電池の模式的な断面斜視図である。

【符号の説明】

【0119】

1 3aサイト

2 6cサイト

3 3bサイト

4 結着剤

20 5 正極活物質

11 負極

12 集電体

13 正極

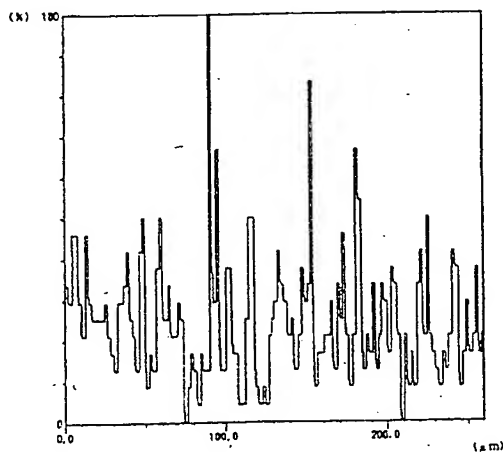
14 セパレータ

20 円筒型電池

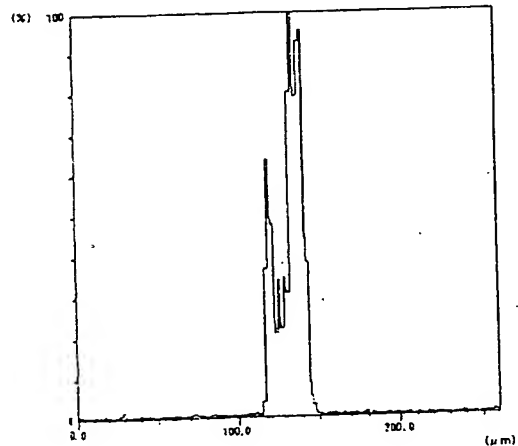
30 コイン型電池

40 角型電池

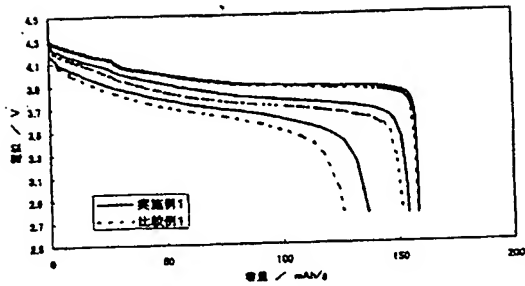
【図1】



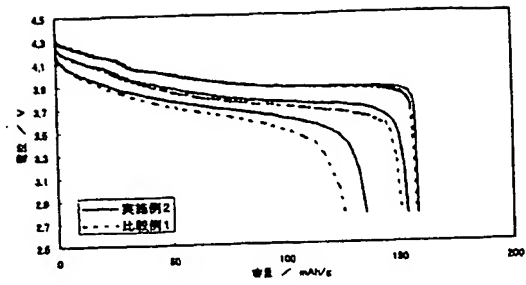
【図2】



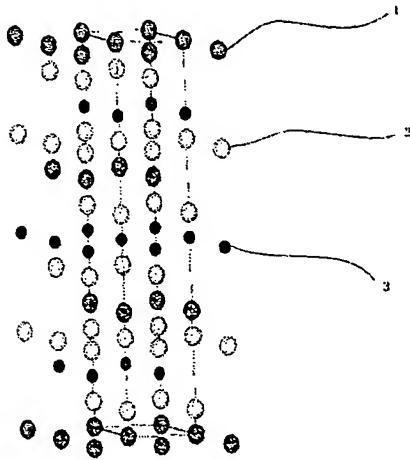
【図3】



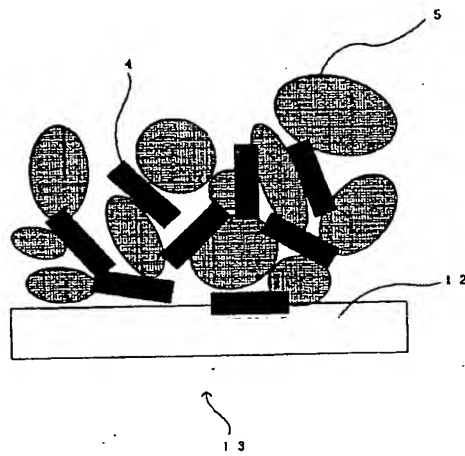
【図4】



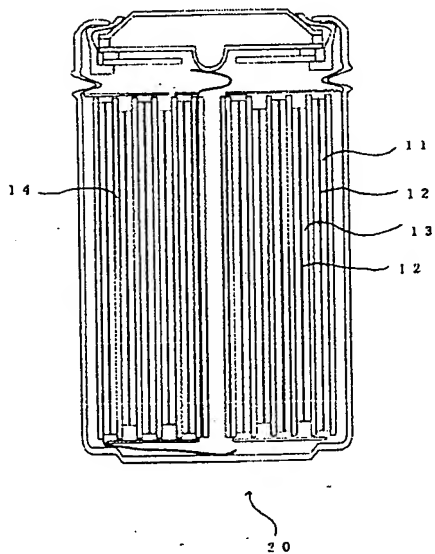
【図5】



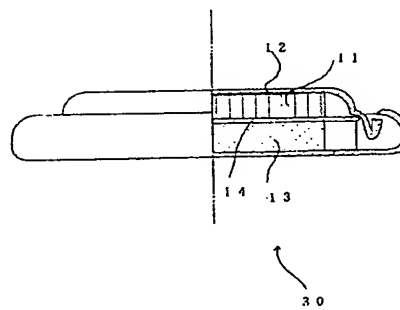
【図6】



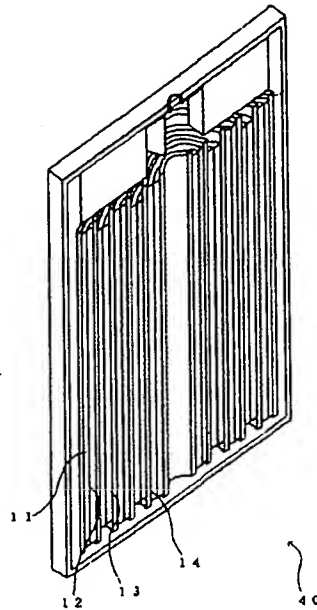
【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01M 10/40

F I

H01M 4/40

H01M 10/40

テーマコード (参考)

Z

(72) 発明者 大庭 剛

徳島県阿南市上中町岡 491 番地 100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤野 賢治

徳島県阿南市上中町岡 491 番地 100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 得野 順一

徳島県阿南市上中町岡 491 番地 100 日亜化学工業株式会社内

F ターム (参考) 4G048 AA04 AB01 AB06 AC06 AD03 AE05

5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL06 AL07 AL12 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ03 BJ14 CJ07 DJ16 EJ04

EJ12 HJ02

5H050 AA06 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 - CA09 CB02 CB07 CB08

CB12 EA08 EA24 FA12 FA17 GA09 HA02